

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02172157  
PUBLICATION DATE : 03-07-90

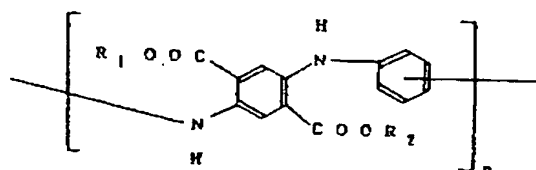
APPLICATION DATE : 26-12-88  
APPLICATION NUMBER : 63326194

APPLICANT : TOSOH CORP;

INVENTOR : MATSUBA TAKAO;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : CONDUCTIVE POLYMER POSITIVE  
ELECTRODE BATTERY



(式中R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は同じでも異なっているもよく水素または炭素数1～12のアルキル基を被し、R<sub>1</sub> あるいはR<sub>2</sub> が水素の場合には、他の何らかの塩基成分または金属とカルボン酸塩を形成していてもよい。nは2～100をせしめる。)

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a battery having high energy density and small capacity change without consumption of the electrode by using an aniline family polymer represented by a specific formula as the positive electrode.

CONSTITUTION: An aniline family polymer represented by the general formula I is used as a positive electrode. In the conductive polymer used as the positive electrode, the dopant forms covalent bond with the conductive polymer itself and does not move within the conductive polymer in connection with oxidation- reduction. A paired ion of an anion forming covalent bond with the conductive polymer, that is, a cation moves within the conductive polymer in connection with oxidation-reduction of the conductive polymer. When a battery is assembled by using lithium as the negative electrode and an electrolyte containing a lithium salt, the moving species attendant on cell reaction is only a lithium ion, and no electrolyte is consumed. The battery having high energy density and small capacity change is obtained.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-172157

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>

H 01 M 4/02  
10/40

識別記号

C  
Z

庁内整理番号

8939-5H  
8222-5H

⑬ 公開 平成2年(1990)7月3日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 導電性高分子正極電池

⑯ 特 願 昭63-326194

⑰ 出 願 昭63(1988)12月26日

⑱ 発 明 者 岡 田 昌 樹 山口県徳山市大字久米347-26  
⑱ 発 明 者 毛 利 隆 山口県新南陽市土井2丁目15番4-404号  
⑱ 発 明 者 松 葉 隆 雄 山口県新南陽市大字富田2591番地  
⑲ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

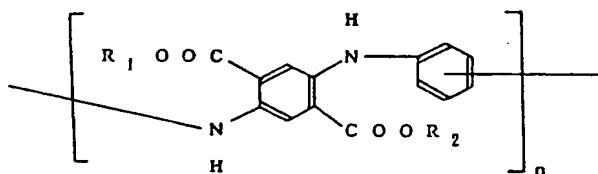
明 細 書

1. 発明の名称

導電性高分子正極電池

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で表されるアニリン系重合体を正極として用いることを特徴とする電池。



(式中  $R_1$  および  $R_2$  は同じでも異なっているいてもよく水素または炭素数1~12のアルキル基を表し、 $R_1$  あるいは  $R_2$  が水素の場合には、他の何らかの塩基成分または金属とカルボン酸塩を形成していてもよい。 $n$  は2~100をしめす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性高分子を正極として用いる電池に関するものであり、詳しくは新規なアニリン系重合体を正極として用いる電池に関するものである。導電性高分子を用いる電池は、高エネルギー密度、高出力、小型軽量、薄型及び形状任意性が可能な二次電池として注目を集めている。

(従来技術)

イオンドーピング法によりポリアセチレンの導電性が著しく上昇することが見出されて以来、各種のイオンドーパント型導電性高分子が提案されている。

これらの導電性高分子は、単に導電性を示すということだけではなく、導電性高分子の酸化、還元に基づくアニオン、カチオンなどのドーパントの出入りにより、化学ポテンシャルが変化する機能をもつことから電池電極などへの応用が提案されている。

上記イオンドーパント型導電性高分子における電気化学反応は、電極と電解質の界面でイオンと

電子を交換、接合する反応であるが、一般的に導電性高分子の酸化還元反応に対応してドーバントイオンを電解質から受け取り、また、電解質へ放出する性質をもつ、いわゆる移動ドーバント型の導電性高分子が知られている。

しかしながら、このような移動ドーバント型の導電性高分子を例えばリチウム電池の正極として用いた場合、電池の充放電に伴い、電解液中のアニオンが導電性高分子正極内にドーブ、脱ドーブされ、一方リチウム負極においてはリチウムカチオンの溶解、析出反応が生ずる。すなわち、正極の移動種はアニオンとなり、負極の移動種はカチオンとなる。従って、得られる電池は充放電に伴い、電解液が減少、増大を繰返す電解液変動型、電解液消費型の電池となり、このような電池では、電池の容量が変動するばかりでなく、単位の電気化学反応に対して、大量の電解液が必要となり、高エネルギー密度の電池系を組むことが困難となるという問題がある。

していてもよい。 $n$ は2～100をしめす。)で表されるアニリン系重合体を正極として用いることを特徴とする電池である。

以下、本発明を具体的に説明する。

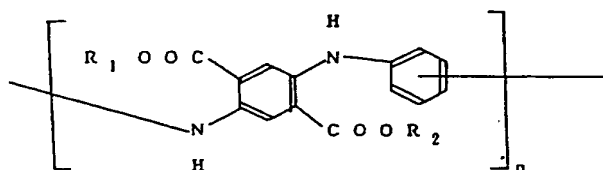
第1図に本発明の電池の正極として用いる導電性高分子のレドックスモデルを、第2図に無機アニオンをドーバントとする従来の移動ドーバント型導電性高分子のレドックスモデルを各々示す。一般の移動ドーバント型導電性高分子は、第2図に示すとおり導電性高分子の酸化還元に伴い、ドーバントであるアニオンが導電性高分子内を出入りするものであり、一方、本発明の電池の正極として用いる導電性高分子は、第1図に示すとおりドーバントが導電性高分子自体に共有結合されており、酸化還元に伴い導電性高分子内を移動することができないため、導電性高分子の酸化還元に伴い導電性高分子自体に共有結合されたアニオンの対イオン、すなわちカチオンが導電性高分子内を出入りするようになる。このように、本発明の電池の正極として用いる導電性高分子は、移動ド

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、電解液を消費せず、高エネルギー密度で容量の変化の少ない電解液非消費型の二次電池を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

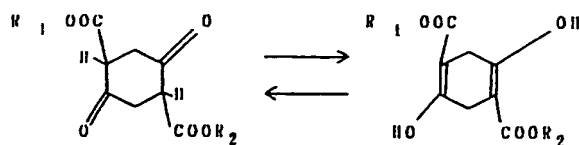
本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、新規なアニリン系重合体を正極に用いることにより電解液非消費型の電池が得られることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、一般式



(式中 $R_1$ および $R_2$ は同じでも異なってもよく水素または炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R_1$ あるいは $R_2$ が水素の場合には、他の何らかの塩基成分または金属とカルボン酸塩を形成

ーバント型導電性高分子とは明確に異なるレドックス機構を示すものである。このことから、本発明の電池は、例えばリチウムを負極とし、リチウム塩を含む電解液を用いて電池を構成すれば、電池反応に伴う移動種はリチウムカチオンのみとなり、従って電解液非消費型の電池となるので、電池の容量の変化が抑制された高エネルギー密度の電池となる。

本発明の電池の正極を構成するアニリン系重合体は、例えば一般式



(式中 $R_1$ および $R_2$ は同じでも異なってもよく水素または炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R_1$ あるいは $R_2$ が水素の場合には、他の何らかの塩基成分または金属とカルボン酸塩を形成していてもよい。)

で表されるジアルキルスクシニルスクシナートと

フェニレンジアミンまたはフェニレンジアミン塩をメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどの溶媒中で、0～溶媒の沸点の温度範囲で30分～24時間程度反応させて得た重合体をクロラニルなどの酸化剤を用いて酸化することにより得ることができる。

この重合体はジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に可溶であり、更にカリウム塩、ナトリウム塩などの中和塩の型にすることで水溶性ともなるために、キャストイング法、スピンコーティング法などの方法で薄膜化でき、容易に成型加工性を改悪することができる。

本発明の電池の負極としてはアルカリ金属、アルカリ金属合金、アルカリ金属インターカレート型無機化合物、導電性高分子などを用いることができる。例えば、アルカリ金属としてはLi, Na, Kなど、アルカリ金属合金としてはLi/Al合金, Li/Hg合金, Li/Zn合金, Li/Cd合金, Li/Sn合金, Li/Pb合金及びこれらの合金に用いられたア

ルカリ金属を含む3種以上金属からなる合金などを挙げるができる。

また、本発明の電池は電解液非消費型の電池であるために、必要電解液量は電解液消費型の二次電池に比べて少量でよく、電解液に用いる電解質としては、アルカリ金属塩、アルキルアンモニウム塩を挙げるができる。ここで、アルカリ金属塩のアルカリ金属としてはLi, Na, Kなどが挙げられ、その代表的な電解質としては $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiB}\phi_4$  (但し、 $\phi$ はアルキル基又はアリール基)  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaAsF}_6$ ,  $\text{KAsF}_6$ などを例示することができる。またアルキルアンモニウム塩の代表的なものとしては、そのカチオン成分が $n-(\text{C}_x\text{H}_{2x+1})_4\text{N}^+$ ,  $1-(\text{C}_x\text{H}_{2x+1})_4\text{N}^+$  ( $x$ は1以上の整数)であり、アニオン成分が、 $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{B}\phi_4^-$  (但し、 $\phi$ はアルキル基又はアリール基)であるものなどを挙げるができる。また、アルカリ金属塩とアルキル

アンモニウム塩はそれぞれ単独または2種類以上混合して用いることも可能で、さらにアルカリ金属塩とアルキルアンモニウム塩をそれぞれ混合して用いることもできる。

本発明の二次電池の電解液に用いる溶媒は、用いる負極により適宜選択されるが、通常、水、有機溶媒、無機系固体電解質、有機系固体電解質などが用いられる。有機溶媒としてはニトリル類、ハロゲン化ベンゼン類、芳香族エーテル類、スルホラン類、カーボネート類、脂肪環式エーテル類、ラクトン類、リン酸エステル類などを例示することができる。これらの溶媒は、単独又は2種類以上混合して用いてもよい。

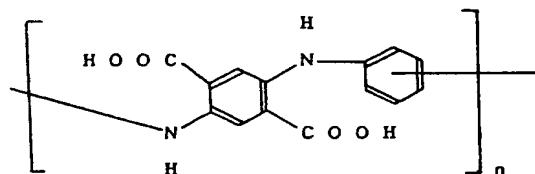
#### (実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1、比較例1

##### [正極の作製]

実施例1として、



で示されるアニリン系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、白金プレート上に被覆した。次にその白金プレートを試験極とし、対極に白金板、参照電極に飽和カロメル電極を用いて、塩化カリウムを $1\text{ mol/dm}^3$ 含む水溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果を第3図の実線に示す。また、ポリスチレンスルホン酸カリウム(分子量:10000)の20重量%水溶液中で同様にサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果を第4図の実線に示す。

比較例1として、アニリンを $1.0\text{ mol/dm}^3$ 含む、 $2.0\text{ mol/dm}^3$ 濃度の塩酸水溶液を用いて、 $0.1\text{ mA}$ の定電流で電解酸化重合を行い、塩酸の $\text{Cl}^-$ イオンをドーパントとする導電性のポ

リアニリンを得た。このポリアニリンを試験極に用い、実施例1と同様の条件でサイクリックボルタメトリーを行なった。その結果を第3図の波線、第4図の波線に示す。

第4図より、ポリアニリンはポリスチレンスルホン酸カリウム水溶液中では、レドックスが認められないことがわかる。これはポリアニリンは酸化還元に伴いアニオンが出入りするアニオン移動のレドックスを示すために、巨大なポリスチレンスルホン酸アニオンがアニオンとなる場合アニオン移動ができないからであることが推定される。これに対して、第3図及び第4図から明らかなように、本発明の電池の正極として用いるアニリン系重合体は、両電解液中でレドックスを示し、かつアニオン種の大きさに関係無くほぼ同一の可逆的なボルタモグラムを示した。

#### [電池の構成]

前記のアニリン系重合体被覆電極（アニリン系重合体18mg）を減圧下80℃で24時間乾燥

した後、これを正極として用い、負極にはリチウム箔（厚さ0.2mm）から切り抜いたリチウム片を用い、電解液には、プロピレンカーボネートの過塩素酸リチウム1mol/dm<sup>3</sup>溶液を用いて、断面積1cm<sup>2</sup>の第5図に示す電池を得た。

電池の構成は、容器底部に設置した白金からなる正極集電用メッシュ6上に正極5を入れ、その上に電解液を含浸させたポリプロピレン製のセパレータ4を重ね、その上に負極3を重ねて最後に白金からなる負極集電メッシュ2を重ねて、テフロン製の容器8を締めつけて電池を作製した。

#### [電池特性評価]

上記のように作製した電池の開回路電圧は、3.0Vであった。この電池を用いて、0.2mAの一定電流で電池電圧が1.5V～3.0Vの範囲で充放電を繰返した。その結果、電池の充放電は致100回サイクル可能であった。また、この電池の平均放電電圧は約2.8V、放電容量は正極重量あたり約240Wh/kgでエネルギー密

度の高いものであった。更に放電における電圧形状は平坦性に優れ、容量の変動はほとんど見られなかった。

#### 参考例1

参考例1として、本発明で用いたアニリン系重合体が、エレクトロクロミック表示素子としても有用であることを示す。実施例1で得たアニリン系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、白金板3cm<sup>2</sup>に被覆した。その白金板を正極に、18cm<sup>2</sup>の白金板を負極にして1.0mol/dm<sup>3</sup>濃度の塩酸水溶液中で約1Vの電圧を印加したところ、重合体薄膜は淡黄色～濃青色に変化した。この可逆的な変化は繰返し可能であった。

#### (発明の効果)

以上述べたとおり、本発明は新規なアニリン系重合体を正極に用いることを特徴とする電池であり、この電池は高エネルギー密度で容量の変動が少ないものである。更に本発明の電池は、高出力、

小型軽量、薄型及び形状任意性が可能なものとなる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の電池の正極に用いる導電性高分子のレドックスモデルを示す図である。

第2図は移動ドーパント型導電性高分子のレドックスモデルを示す図である。

第3図は実施例1及び比較例1で用いた導電性高分子の塩化カリウム水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す図である。

第4図は実施例1及び比較例1で用いた導電性高分子のポリスチレンスルホン酸カリウム水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す図である。

第5図は実施例において作製した、本発明の電池の一実施態様を示す断面概略図である。

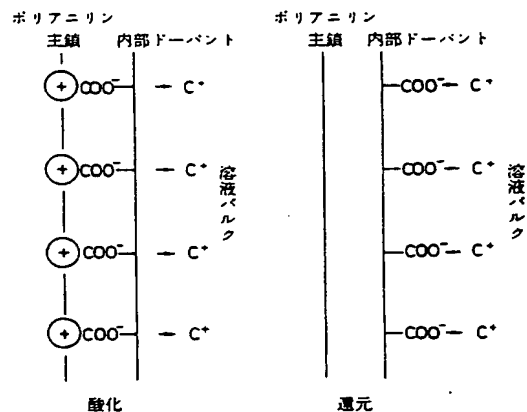
図中、

- |           |             |
|-----------|-------------|
| 1…負極用リード線 | 2…負極集電用メッシュ |
| 3…負極      | 4…セパレータ     |

- 5 ... 正極                      6 ... 正極集電用メッシュ  
7 ... 正極用リード線      8 ... 容器

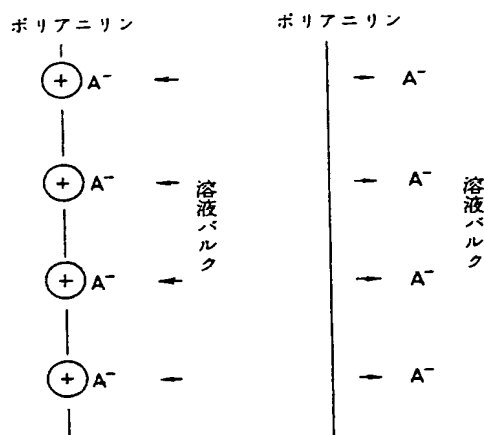
を示す。

第1図

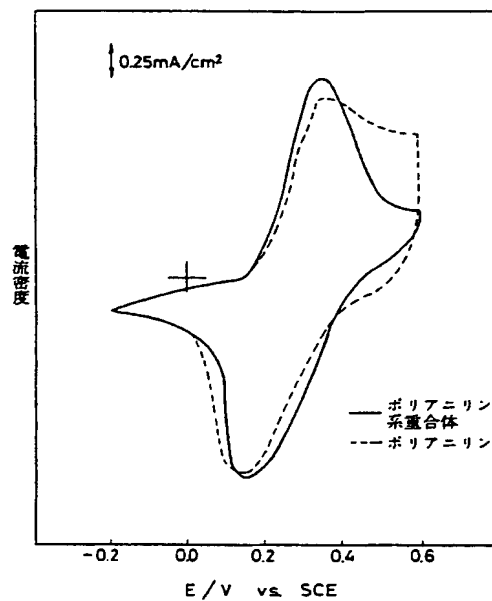


特許出願人      東ソー株式会社

第2図



第3図



第 4 図

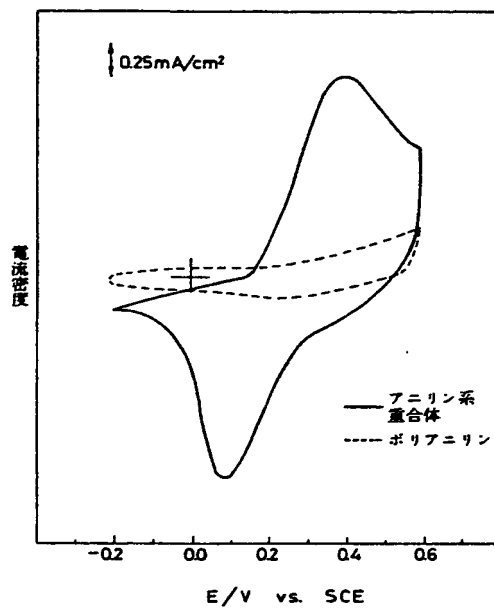


図 5

